

**(54) LOW-TEMPERATURE VULCANIZATION**

- (11) 60-92343 (A) (43) 23.5.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-202350 (22) 27.10.1983  
 (71) SUMITOMO KAGAKU KOGYO K.K. (72) YOSHIO TANIMOTO(1)  
 (51) Int. Cl. C08L23/22, C08K5/10, C08K5/14, C08K5/33, C08K5/34

**PURPOSE:** To vulcanize a butyl rubber at a relatively low temperature, by incorporating specified vulcanizing agents and vulcanizing accelerators into the butyl rubber to vulcanize.

**CONSTITUTION:** 2~20pts.wt. one or more peroxides, as vulcanizing agents, selected from among a hydroperoxide, a ketone peroxide, and  $H_2O_2$ ; and 0.5~10pts. wt. one or more vulcanizing accelerators selected from among P-benzoquinone dioxime, N,N'-m-phenylenebismaleimide, a polyfunctional acrylic ester (e.g. trimethylolpropane triacrylate), and an organic or inorganic metal salt having an oxidation-reduction effect (e.g. cobalt naphthenate), are incorporated into 100pts. wt. butyl rubber having, if necessary, a filler, a softener, and other optional components incorporated therein or rubber-based polymer composed mainly of the above butyl rubber, to vulcanize at 0~70°C.

**(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION**

- (11) 60-92344 (A) (43) 23.5.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-199904 (22) 27.10.1983  
 (71) TOA GOSEI KAGAKU KOGYO K.K. (72) TAKASHI TSUDA(2)  
 (51) Int. Cl. C08L25/04, C08L27/06, C08F257/00, C08F265/06

**PURPOSE:** The titled composition having excellent dispersion stability, mechanical properties, moldability, and flame retardancy, made by incorporating a specified styrene-methyl methacrylate graft polymer into a composition comprising a PS resin and a PVC resin.

**CONSTITUTION:** A prepolymer with one carboxylic acid terminal having a number-average molecular weight of 1,000~20,000, made by the radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of thioglycolic acid is reacted with glycidyl methacrylate to obtain methyl methacrylate macromonomer. The macromonomer and styrene monomer are graft polymerized to obtain a styrene-methyl methacrylate graft polymer (B) having a number-average molecular weight of at least 5,000. Then, 0.3~30pts.wt. component (B) is incorporated into 100pts.wt. composition (A) comprising a PS resin and a PVC resin.

**(54) VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION**

- (11) 60-92345 (A) (43) 23.5.1985 (19) JP  
 (21) Appl. No. 58-200616 (22) 26.10.1983  
 (71) DENKI KAGAKU KOGYO K.K. (72) YUUICHIROU KUSHIDA(2)  
 (51) Int. Cl. C08L27/06, C08L75/04

**PURPOSE:** The titled composition having excellent impact resilience, and highly balanced moldability with mechanical properties, consisting principally of a specified vinyl chloride resin, a plasticizer, and a thermoplastic polyurethane resin.

**CONSTITUTION:** Into 100pts.wt. vinyl chloride resin having a degree of polymerization of at least 1,500, selected from among a vinyl chloride polymer and a copolymer of vinyl chloride with a small amount of a copolymerizable monomer (e.g. propylene). 70~200pts.wt. plasticizer (e.g. di-2-ethylhexyl phthalate), 20~200 pts.wt. polyester polyol or polyether polyol-thermoplastic polyurethane resin and, if necessary, a polymeric assistants (e.g. an acrylic resin), a heat stabilizer, a filler, a foaming agent, etc. are incorporated.

**USE:** Hoses, gaskets, leather, films, wire coating materials, shoe soles, etc.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-92345

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月23日

C 08 L 27/06  
75/04

7349-4 J  
7019-4 J

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

⑯ 特 願 昭58-200616

⑰ 出 願 昭58(1983)10月26日

⑱ 発 明 者 榎 田 祐 一 郎 浜川市中村1135番地 電気化学工業株式会社浜川工場内  
⑲ 発 明 者 山 田 直 之 浜川市中村1135番地 電気化学工業株式会社浜川工場内  
⑲ 発 明 者 為 谷 章 一 浜川市中村1135番地 電気化学工業株式会社浜川工場内  
⑳ 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

See Appln P92

明 細 書

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

重合度が1500以上の塩化ビニル系樹脂100重量部、可塑剤70～200重量部、及び熱可塑性ポリウレタン樹脂20～200重量部を主成分とすることを特徴とする塩化ビニル系樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は反撥弾性に優れかつ加工性と機械的強度の良好な塩化ビニル系樹脂組成物に関するものである。

従来より可塑剤を配合した軟質塩化ビニル系樹脂は、ホース、ガasket、レザー、フィルム、電線被覆及び靴底などの材料として広く利用されている。

しかしこの軟質塩化ビニル樹脂はゴムの用途にかなり使われる様になつたものの、反撥弾性値で示される様なゴム弾性に劣る為その用途は限定されている。

その改良の為に例えば平均重合度が2000以上の高重合度塩化ビニル樹脂を用いたとしても、反撥弾性の向上はわずかである。

又、特開昭57-187341号公報に記載の様にメチルエチルケトンに不溶なゲルを含むアクリロニトリル-ブタジエン共重合体を可塑剤と共に塩化ビニル樹脂に配合した場合に、圧縮永久歪は或る程度改良されるものの反撥弾性は殆んど改良されず、機械的強度は低下する。

本発明者は、塩化ビニル樹脂系配合物の反撥弾性の改良の為に鋭意検討した結果、高重合度の塩化ビニル系樹脂と~~70部以上の多量~~の可塑剤と熱可塑性ポリウレタンの3成分を主成分とする塩化ビニル系樹脂組成物が塩化ビニル樹脂の加工性を保持しながら機械的強度と反撥弾性を著しく改善させる事を見出し本発明に到達した。

すなわち本発明は重合度が1500以上の塩化ビニル系樹脂100重量部に対し可塑剤

を70~200重量部、及び熱可塑性ポリウレタン樹脂20~200重量部を主成分とし複合する事で従来の軟質塩化ビニル系樹脂組成物の欠点であつた反撥弾性が非常に優れ、かつ加工性及び機械的性質も高度にバランスさせた新規な熱可塑性塩化ビニル系樹脂組成物を提供するものである。

本発明に用いられる塩化ビニル系樹脂は、塩化ビニル重合体、または塩化ビニルと少量の共重合可能な1種または、それ以上の単量体との共重合体であり、その製造方法は、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合などいずれの製造方法を採用してもかまわない。塩化ビニルと共重合可能な単量体としては、エチレン、プロピレンなどの $\alpha$ -オレフィン類、酢酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどのビニルエステル類、メチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルなどのアクリル酸およびメタクリル酸のエ

(3)

可塑剤の添加量は塩化ビニル系樹脂100重量部に対し70~200重量部である。

70重量部未満だと塩化ビニル系樹脂と熱可塑性ポリウレタン樹脂の混和がうまく行かない為加工性が劣り、200重量部を越えると組成物の機械的性質が劣るので70~200重量部が適切である。

熱可塑性ポリウレタン樹脂はポリエステル-ポリオール型のポリウレタンでもポリエーテル-ポリオール型のポリウレタンでもよい。熱可塑性ポリウレタン樹脂の添加量は塩化ビニル系樹脂100重量部に対し、20~200重量部であり、20重量部未満では組成物の機械的性質及び反撥弾性が劣り、200重量部より多くなると塩化ビニル系樹脂特有の加工性の良さが失われる。

また、他の高分子系助剤、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル系樹脂、塩素化ポリエチレン、アクリロニトリル、ステレン・ブタジエン共重合体、クロロスルホン

(5)

ステル類、メタクリルアミド、アクリロニトリルなどのアミド、ニトリル類、ステレン、 $\alpha$ -メチルステレンなどのステレン類、およびジアルキルフタレート、エチレングリコールジメタクリレートなどの多官能性単量体を含むものである。

塩化ビニル系樹脂は重合度1500以上のものを用いる。1500未満の場合は得られる組成物の反撥弾性が不充分である。

可塑剤の種類については、特に限定するものではなく、従来の軟質塩化ビニル樹脂での使用例と同様に、例えば、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレートなどのフタル酸エステル類、ジ-2-エチルヘキシルアジペートなどのアジピン酸エステル類、ジブチルセバケートなどのセバシン酸エステル類、トリ-2-エチルヘキシルトリメリテートなどのトリメリット酸エステル類、エポキシ化大豆油などのエポキシ系化合物などを使用する。

(4)

化ポリエチレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などを添加しても差しつかえない。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物には、上記のほか、熱安定剤、充填剤、滑剤、発泡剤、難燃剤、顔料などを必要に応じて配合して差しつかえないことは当然である。

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を製造するための塩化ビニル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン及び可塑剤を主成分とする配合剤の混合、および成形は、それぞれの配合剤が実質的に均一に分散、混合、混練されればいかなる方法で実施しても良く、例えばヘンシエルミキサー、リボンブレンダーなどでドライブレンドし、このドライブレンド粉末を直接、成形するか、押出機、ロールなどで熔融混練後、ペレット化し、これを成形しても良い。成形方法は、押出成形、射出成形、ブロー成形、カレンダー成形、真空成形など、望まれる製品の形状や性質に応じて採用すれば良い。

(6)

本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の利用分野としては、ホース、ガasket、レザー、フィルム、電線被覆材及び靴底等である。

本発明の理解をさらに容易にするために、以下実施例及び比較例をあげて具体的に説明するが、これらによつて本発明は限定されるものではない。

#### 実施例 1 ~ 6

ジャケット温度を95℃にしたヘンシェルミキサーに、平均重合度2500の塩化ビニル樹脂（デンカビニールSH-250）100重量部と、バリウム、亜鉛脂肪酸塩複合系安定剤3重量部を添加し、内容物の温度が60℃になるまで高速かくはん混合し、所定量のジ-2-エチルヘキシルフタレート（以下DOPと称す）又はジヘキシルフタレート（以下DHPと称す）を添加した。内容物の温度が120℃になつたところで冷却を開始し50℃になつたところで、第1表に示す所定量の熱可塑性ポリウレタンを添加し約5分

間攪拌後とり出した。

各々、取出した塩化ビニル系樹脂組成物を表面温度160℃の2本ロールにて、組成物がロールに巻付いてから10分間混練した。このロールシートをプレス成形して各試験片を作成し、硬さ、反撥弾性及び引張試験に供した。結果を第1表に示す。

物性測定法は次によつた。

#### (1) ロール加工性

ドライブレンド粉末200gを表面温度160℃の8インチロールに投入し、粉末がロールに巻付いて均一なシートになるまでの時間でロール加工性を評価した。

○：60秒未満

△：60以上120秒未満

×：120秒以上

#### (2) 硬さ JIS K6301、スプリング式、JIS-A形6mm×2

#### (3) 反撥弾性 JIS K6301

#### (4) 引張強さ JIS K6723

(7)

(8)

#### (5) 伸び JIS K6723

第1表より明らかとなつており、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物はロール加工性、機械的強度は従来並かそれ以上を保持し、反撥弾性が改善されていることがわかる。

#### 比較例 1 ~ 5

実施例に準じて熱可塑性ポリウレタンを添加しない時（比較例1）、可塑剤が50重量部の時（比較例2）、250重量部のとき（比較例3）、熱可塑性ポリウレタンを250重量部添加したとき（比較例4）、塩化ビニル樹脂の重合度が1100と低い時（比較例5）の結果を第1表に示す。いずれも物性項目のいずれかが悪く、実施例の結果よりは劣っていることがわかる。

第 1 表

		実 施 例						比 較 例				
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5
条 件	塩化ビニル樹脂の重合度	2500	4000	4000	4000	4000	6000	2500	4000	4000	4000	1100
	可塑剤の種類	DOP	DOP	DOP	DOP	DHP	DOP	DOP	DOP	DOP	DOP	DOP
	可塑剤の量(重量部)	150	150	100	150	150	180	150	50	250	150	150
	熱可塑性ポリウレタンの量 (重量部)	50	100	50	30	100	100	—	50	50	250	50
結 果	ロール加工性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○
	硬 さ	51	53	60	48	53	51	52	75	40	60	51
	引張強さ(kg/cm <sup>2</sup> )	101	110	150	100	115	105	55	233	55	350	75
	伸 び(%)	350	470	550	370	450	500	500	520	600	600	450
	反発弾性(%)	48	53	45	45	51	54	23	24	45	45	30

特許出願人 電気化学工業株式会社

(10)